

研究成果報告書

研 究 題 目		CNT 直接合成による充填層有効熱伝導率向上技術 の開発	実 施 年 度 23-24年度
代表研究者	所属	広島大学 大学院工学研究院 エネルギー・環境部門	
	氏名	井 上 修 平 印	
<p>1. 研究の目的・背景</p> <p>【背景】</p> <p><b>充填層の低い有効熱伝導率は、熱工学上の大きな課題</b>であるが、これまでのフィンに代表される伝熱媒体の挿入では粒子と伝熱媒体の接触抵抗が大きく、高々数倍の熱伝導率の向上しか得られていない。さらに<b>既存の手法では充填層容器の実効容積を減少させる</b>という問題がある。本研究では伝熱特性に優れた<b>単層カーボンナノチューブ(SWCNT)を充填層粒子表面に直接合成</b>することでこの問題を解決し、さらに水素吸蔵材へ応用する。この方法では粒子表面にアモルファスカーボン膜を数層介して生成するため<b>接触熱抵抗がない</b>。また代表寸法が充填層粒子に比べて3桁以上小さいため容器の<b>実効容積を減少させることがない</b>。</p> <p>【目的】</p> <p>本研究では、充填層粒子上へ伝熱特性に優れた単層カーボンナノチューブ（以下 SWCNT）を直接合成することによって、充填層の有効熱伝導率を向上させる新規な熱工学的手法を確立する。さらにこの手法を水素吸蔵材に応用し吸蔵容器の有効熱伝導率をまずは数倍以上に向上させる。そのために具体的に以下の内容に関して測定・検討を行う。</p> <ol style="list-style-type: none"> <li>1. SWCNT 合成条件が伝熱特性に与える影響</li> <li>2. 充填層の空隙率の変化と伝熱特性への影響</li> </ol>			

## 2. 研究成果及び考察（申請時の計画に対する達成度合を織込む）

図1にラマン分光の結果を示す。1590 cm<sup>-1</sup> 付近にするどいピークを持つことから単層のカーボンナノチューブの存在が予測されるが1350 cm<sup>-1</sup> 付近のピークも相対的に高い強度を持つため合成されたナノチューブの質は良くないことが推測される。図2は熱重量分析の結果である。本来アモルファスカーボンとCNTの酸化温度は異なるが本測定では明確に区別することができなかった。このことからCNTの質が良くないことがうかがえる。本サンプル中にはCNTが最大で2.8 wt%存在することになり、これを体積に換算すると充填層粒子の空隙に対しておよそ7%程度と見積もることができる。

図3は充填層厚みを変化させたとき系の熱抵抗を測定したものである。直線の傾きが式(1)に示すように有効熱伝導率の逆数となり、Y切片が接触熱抵抗(2r@式(1))となる。接触熱抵抗の値がCNTの有無で異なる原因は不明であるがそれぞれにおいてほぼ直線で表すことができるため本測定は妥当であると考えられる。この結果より、純アルミナ充填層の有効熱伝導とCNTを合成した場合の有効熱伝導率はそれぞれ0.28 W/mK、0.83 W/mKとなりおよそ3倍に向上したこととなった。Kunii-Smithの式から推算される純アルミナ充填層の有効熱伝導率が0.29 W/mKであることから測定は正確に行えたと考える。充填層空隙へのCNT充填率と有効熱伝導率向上率に関しての相関式は現在検討中であるが、わずか7%程度のCNT合成で3倍の効果が得られたことから今後のさらなる向上が期待できると考える。図4に純ゼオライト充填層の有効熱伝導率で規格化した有効熱伝導率を示す。これを見ても明らかなように粒子へのカーボンナノチューブの量を増やすことで有効熱伝導率も上昇していくことが分かる。この測定で用いたカーボンナノチューブに関する品質的検討は行ってはいないが、合成条件は全て同様で合成時間のみを変化させ合成したものである。通常、合成時間が長くなると触媒の失活が始まることから品質は少しずつ低下していることが推測できるが本結果では系の有効熱伝導率としては充分改善されていることが分かる。このことからカーボンナノチューブの合成量を増やすことは有効熱伝導率の向上に有効な手段であると考えられる。まとめるとカーボンナノチューブを充填粒子の表面に合成することによって充填層の有効熱伝導率は0.28 W/mKから0.83 W/mKまで約3倍に上がることが確認された。空隙への充填率が7%程度であり十分質の良いCNTではないことを考慮すると改善の余地は十分あると考えられる。

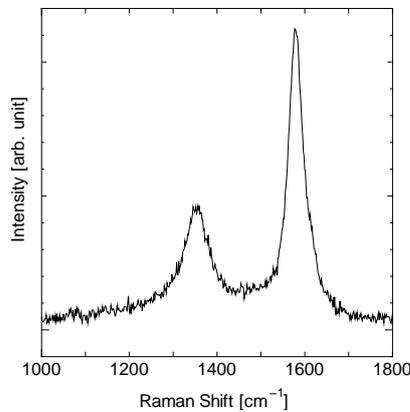


図1 ラマン分光の結果

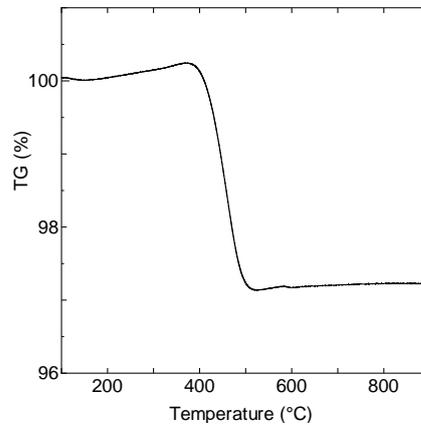


図2 熱重量分析によるCNT合成量の測定

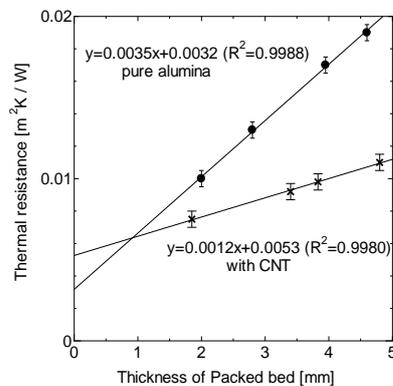


図3 定常法による熱抵抗の測定

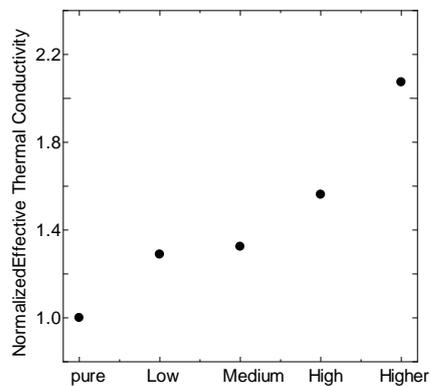


図4 CNT合成量と有効熱伝導率の比較

### 3. 経費の使用状況（申請時の計画に対する実績を記述）

設備品に関しては予定通り、真空計とその表示器を購入した。設備使用費に関しては外部予算が使用できない機器もあったため別の予算でまかかった。その分の費用は消耗品で使用する事となった。旅費に関しては当初の予定通りの消化となった。

### 4. 将来展望（今後の発展性、実用化の見込み等について記述）

わずか空隙の 7%を埋めるだけで有効熱伝導率が 3 倍になっている。現在投稿中の論文中には記述したが CNT の充填率と有効熱伝導率の関係を本研究結果より考察すると十分実用要求速度を満たすような伝熱特性を得ることが可能であると思われる。しかしながら水素吸蔵合金自体が日進月歩であるため新たな吸蔵合金に対してはその都度合成条件の最適化が必要となるであろう。

### 5. 成果の発表（学会での発表、学術誌への投稿等を記載。予定を含む）

〔学会発表〕（計 3 件）

1. 井上修平、Janjarasskul Teerameth、李承珪、松村幸彦、燃料電池車実現に向けた水素充填容器の伝熱特性の改善, 第 32 回水素エネルギー協会大会 (2012. 12. 6-7) 広島.
2. 李 承珪, 井上修平, 射場 勇士, 松村 幸彦, カーボンナノチューブによる充填層の有効熱伝導率の向上, 第 49 回日本伝熱シンポジウム (2012. 5. 30-2012. 6. 1) 富山.
3. 李 承珪, 井上修平, 射場 勇士, 松村 幸彦, ナノカーボン材料による充填層の有効熱伝導率の改善, 2012 中四国熱科学・工学研究会 研究発表会 (2012. 5. 26) 松山.

〔論文発表〕

1. Seung-Gyu Lee, Shuhei Inoue, Yukihiro Matsumura, "Enhancement of the effective thermal conductivity in packed beds using carbon nanotubes: Toward fuel cell vehicle", submit.
2. Teerameth Janjarasskul, Shuhei Inoue, Nakahara Daisuke, Yushi Iba, Yukihiro Matsumura, Tawatchai Charinpanitkul, "The Effect of Density of SWCNT grown on zeolite to The Enhancement of Effective Thermal Conductivity", submit.